

CÉLIA MACHADO SILVA

DETERMINAÇÃO DE TRACOS DE MERCÚRIO EM VEGETAIS,
POR MEIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO



DISSERTAÇÃO APRESENTADA À ESCOLA
POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE
SÃO PAULO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

ORIENTADOR:

PROF. DR. FAUSTO WALTER DE LIMA

ERRATADETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE MERCÚRIO EM VEGETAIS
POR MEIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

| <u>Pág.</u> | <u>Linha</u> | <u>Onde se lê:</u> | <u>Deve-se ler:</u> |
|-------------|--------------|--|-----------------------------|
| 7 | 26 | decaimento. | decaimento, |
| 15 | 9 | provenienetes | provenientes |
| 18 | 16 | oxidação-redução | redução |
| 25 | 24 | , acoplado a analisador de 200 canais | e analisador de 200 canais, |
| 29 | 16 | baixa na recuperação | baixa recuperação |
| 30 | 16 | e acoplado a um analisador | e analisador |
| 33 | 14 | contida | contido |
| 36 | 2-3 | acoplado a analisador multicanal | multicanal |
| 36 | 14 | mercúrio | carregador de mercúrio |
| 36 | 21 | separa | separe |
| 53 | 5 | aprovimado | aproximado |
| 53 | 27 | no espaço de duas horas | em duas horas |
| 54 | 21 | 96,9 ± 2,2 | 96,9% ± 2,2 |
| 56 | 16 | determinação | determinação |

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer ao Professor Dr. Fausto Walter de Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica, pela orientação e auxílio dedicados à realização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, o apoio recebido.

Meus agradecimentos aos componentes da Divisão de Operação do Reator pela colaboração na irradiação de amostras e traçadores, e aos componentes do Serviço de Proteção Radiológica pela assistência prestada.

Minha gratidão aos colegas por sugestões dadas, e em particular ao Sr. Luiz da Silva Rogério pela estreita colaboração no acondicionamento das amostras a serem irradiadas.

À Srta. Odette Regina Delion, meus agradecimentos pelo trabalho de datilografia.

ÍNDICE

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| <u>SUMÁRIO</u> | 1 |
| <u>CAPÍTULO I</u> | |
| <u>INTRODUÇÃO</u> | 2 |
| <u>CAPÍTULO II</u> | |
| <u>ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO E FUN - DAMENTO TEÓRICO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO</u> | 9 |
| II.1 - Análise por ativação | 9 |
| II.2 - Método de separação por troca isotópica | 16 |
| <u>CAPÍTULO III</u> | |
| <u>ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE MERCÚRIO, COM SEPARAÇÃO RADIO - QUÍMICA</u> | 24 |
| III.1 - O método de Kim e Silverman | 24 |
| III.2 - Estudo das várias fases do processo e desenvolvi- mento do método do presente trabalho | 26 |
| <u>CAPÍTULO IV</u> | |
| <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> | 31 |
| IV.1 - Reagentes, material e método | 31 |
| IV.1.1 - Reagentes e material | 31 |
| IV.1.2 - Método | 33 |
| IV. 2- Resultados | 37 |
| <u>CAPÍTULO V</u> | |
| <u>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES</u> | 46 |
| <u>REFERÊNCIAS</u> | 57 |

SUMÁRIO

Por meio de análise por ativação, foi estabelecida uma técnica de trabalho aplicável a material de origem vegetal, que permite determinar mercúrio quando presente até o limite inferior de partes por bilhão.

Levando-se em consideração a volatilidade dos sais de mercúrio, atenção especial foi dedicada às técnicas de tratamento da amostra, de modo a não ocorrer perdas daquele elemento.

A amostra foi preparada por secagem a baixa temperatura. O acondicionamento do material a ser irradiado foi feito em ampolas de quartzo. A abertura das ampolas, após irradiação, foi efetuada em tubo de polietileno fechado contendo solução para absorver os gases de sais de mercúrio.

A separação radioquímica do mercúrio, baseada em troca isotópica, constitui processo que pode ser efetuado em poucas horas, em laboratório analítico comum. Alguns fatores que interferiam na reação de troca isotópica foram examinados.

Discutem-se a exatidão e precisão do método. Foram feitas determinações em várias amostras de tomate e os valores encontrados acham-se abaixo do nível máximo permitido.

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE MERCÚRIO EM VEGETAIS,
POR MEIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO (*)

Célia Machado Silva

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O emprego de substâncias químicas na agricultura como meio de obtenção de produtos vegetais comestíveis, livres de defeitos, proporciona óbvias vantagens econômicas ao agricultor.

Por outro lado, o uso destas substâncias a fim de evitar a presença dos parasitas nas plantas, pode apresentar efeitos colaterais indesejáveis, pela permanência de resíduos nos vegetais e fitotoxicidade.

Os parasiticidas agrícolas são, na sua maioria, tóxicos ao organismo animal, tornando-se portanto indispensável ri

(*) A redação deste trabalho seguiu as recomendações de "How to write scientific and technical papers", by S.F. Trelease - The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1958, reprinted 1960".

goroso contrôlê na maneira de aplicação e a determinação dos resí-
duos que possam permanecer nos alimentos.

Os compostos de mercúrio, que dentre os parasiti-
cidas são classificados como fungicidas, são usados preventiva-
mente no tratamento de elementos de propagação vegetal, isto é, nas
sementes, bulbos, tubérculos, bem como nas estacas. Têm função pro-
tatora, matando os esporos de fungos ou as células bacterianas na
superfície do material tratado. Para tais finalidades os compostos
inorgânicos de mercúrio mostraram-se fitotóxicos e foram substituí-
dos por compostos organomercuriais, os quais se revelaram menos tó-
xicos à vida vegetal.

Foi verificado que a absorção do mercúrio pelo
organismo animal dá-se pelo corpo inteiro, inclusive pela pele. Se-
gundo Stolman e Stewart⁽¹⁾, em estudos feitos sobre a distribuição
de compostos de mercúrio no organismo, após injeção em animais, foi
observado que os compostos inorgânicos daquele elemento tendem a
se concentrar em maior quantidade nos rins. Os orgânicos permane-
cem cerca de vinte e um dias no fígado e menor tempo nos rins e no
sangue.

Considerando que a eliminação do mercúrio in-
troduzido no organismo animal não é imediata, o uso constante de a-
limentos ou medicamentos que o contêm, pode conduzir o ser vivo
a um estado de intoxicação ou mesmo envenenamento, pelo acúmulo do
tóxico em tecidos e órgãos de importância vital.

Cook⁽²⁾ baseado em extrapolações de experimen-
tos com ratos, sugeriu uma dose da ordem de cinquenta nanogramas,
por quilo de peso de corpo, ingerida diariamente, ainda como acei-
tável. De acordo com a "World Health Organisation (WHO) e "Food and
Agriculture Organisation (FAO)"⁽³⁾, o limite de tolerância para o
mercúrio, em alimentos, é de cinquenta nanogramas por grama.

Sendo os limites de tolerância para os resíduos de parasiticidas em geral, bastante baixos⁽⁴⁾, dentre os processos analíticos adequados à detecção no nível de partes por bilhão, a análise por ativação tem sido utilizada com frequência.

Uma técnica semi-quantitativa, muito valiosa em casos de envenenamento com causas desconhecidas, é a análise espectrográfica⁽⁵⁾. Após incineração do material a cerca de 450°C, este tipo de análise permite a identificação de quase todos os metais, em pouco tempo, e com quantidade reduzida de amostra. Esta técnica, entretanto, não é válida para mercúrio, arsênico e antimônio, os quais volatilizam na temperatura à qual é submetida a amostra, mesmo que contenha quantidades letais do tóxico.

Seja qual for o processo analítico escolhido para a determinação de mercúrio, são sempre necessárias precauções que evitem sua perda por volatilização. Este detalhe foi focalizado por Gorsuch⁽⁶⁾ em 1959. Ele adotava o uso de um aparelho o qual, durante a digestão total da matéria orgânica, recolhia o sal de mercúrio parcialmente volatilizado, em uma câmara com dispositivo que permitia a volta do mercúrio ao balão de digestão. Por meio desta câmara, era possível também determinar o mercúrio que se volatilizava, em função da variação da mistura oxidante, da presença de várias substâncias orgânicas e da temperatura.

Mais tarde, em 1965, Gorsuch participou de uma comissão⁽⁷⁾ que estudou os métodos analíticos que eram usados para a determinação de mercúrio em alimentos. O radioisótopo mercúrio-203 foi adicionado a cacau, manteiga, ovos e leite, e sua recuperação foi determinada nas diversas fases de um dos procedimentos, desde a digestão da matéria orgânica, até a reação com ditizona para medição espectrofotométrica. O trabalho compilou resultados de vários laboratórios que usaram a mesma técnica e a comissão considerou o processo adequado à análise de vários tipos de material orgânico, para

processamentos com quantidades de amostra contendo abaixo de 0,5 micrograma de mercúrio. O método foi considerado específico, com presença de cobre, sem interferir na determinação do mercúrio, permitida até seiscentos microgramas. As possíveis interferências de metais nobres como ouro, paládio e platina, não foram investigadas.

Westermarck e Sjöstrand⁽⁸⁾ em 1959, preocuparam-se com as perdas por volatilização que pudessem ocorrer durante a irradiação de amostras no reator nuclear. Com traçador radioativo, testaram cloreto de mercúrio, fenilacetato de mercúrio e cianometilmercúrio guanidina, por evaporação cuidadosa de soluções. Constataram que os compostos organomercuriais podem ser aquecidos a 500C durante pelo menos quarenta horas, sem alterações nos seus teores. Concluíram que amostras cujo interesse era a determinação de mercúrio, deveriam ser irradiadas em recipientes selados. Estes pesquisadores, que já vinham desde 1957 determinando mercúrio, por análise por ativação, em tecidos biológicos, sangue, fezes, celulose, papel, sementes e produtos farmacêuticos, irradiaram as amostras em ampolas de quartzo, seladas. Após tempo de decaimento conveniente, as medidas das atividades de mercúrio-197 foram feitas por espectrometria de raios gama, diretamente do material, nas ampolas seladas.

Sjöstrand⁽⁹⁾ em 1964, preferiu fazer separação radioquímica, por destilação, de material orgânico e biológico digerido que havia sido ativado durante dois a três dias. Detectou assim 10^{-5} partes por milhão de mercúrio.

Se em alguns processos analíticos, a volatilidade dos sais de mercúrio constitui problema a ser evitado, em outros esta propriedade foi aproveitada, tendo sido provocada para que se efetuasse quantitativamente, Pigatti, Pigatti e Gianotti⁽¹⁰⁾ secaram amostras de tomate a 500C e incineraram em tubo de sílica com atmosfera controlada de ar e de oxigênio. Retiveram o mercúrio volatilizado em solução de permanganato de potássio, de onde foi

extraído é determinado espectrofotometricamente por reação com ditionona. O limite de sensibilidade foi até 0,05 partes por milhão. Kosta e Byrne⁽¹¹⁾ utilizaram também a técnica de combustão, adaptada à análise por ativação, sendo o mercúrio-197 adsorvido em papel impregnado de selênio elementar. Detectaram entre um e duzentos nanogramas por grama em amostras de água, celulose, farinha, peixe e sangue.

Samsahl⁽¹²⁾ destilou mercúrio, arsênico, bromo, antimônio e selênio, de material irradiado e digerido e separou-os por meio de resinas iônicas.

Ainda utilizando a volatilização dos sais de mercúrio como meio de separação, Briscoe, Cooksey, Ruzicka e Williams⁽¹³⁾, fizeram a combustão da amostra irradiada em frasco fechado (Schöniger), e absorveram o mercúrio em ácido clorídrico diluído, determinando em seguida a atividade do radioisótopo mercúrio-203. Este processo de diluição isotópica, rápido e simples, foi continuado por Ruzicka e Lamm^(14,15), que o automatizaram para uso rotineiro em número grande de amostras. Apresenta o inconveniente de necessitar de traçador com alta atividade específica. Os pesquisadores usaram mercúrio-203 com atividade de um curie por grama e fizeram diluições de modo a adicionar, ao ácido clorídrico no frasco de combustão, apenas 96 nanogramas de mercúrio.

Voltando aos processos de análise por ativação, e às medidas necessárias para evitar a perda por volatilização, Bruné⁽¹⁶⁾, em 1966, acondicionou amostras de sangue e de soluções aquosas de mercúrio em frascos de polietileno e os manteve resfriados a 40°C abaixo de zero durante as treze horas de irradiação. Dessa forma a amostra congelada não poderia perder mercúrio. Após a irradiação, ao se descongelar, a parte superficial do bloco da amostra foi desprezada, sendo assim eliminada alguma contaminação que poderia advir das paredes do frasco de polietileno. Obteve rendimentos de 96%.

Sjöstrand⁽⁹⁾, em 1964, introduziu uma técnica para a abertura da ampola de quartzo em recipiente fechado. A ampola era mergulhada em reagente apropriado e ao ser aberta os compostos voláteis que ela contivesse seriam absorvidos pelo reagente.

Separações radioquímicas variadas têm sido usadas e revelou-se interessante a apresentada por Das, Raaphorst, Hoede e Zonderhuis⁽¹⁷⁾. Os autores citados irradiaram farinha de batata por apenas 20 minutos, digeriram a amostra com mistura de ácido sulfúrico e nítrico e precipitaram, após adição de carregador, o sulfeto de mercúrio. Como este precipitado contém outros radioisótopos além do mercúrio-197m, uma parte do sulfeto foi pesada dentro de pequeno tubo de vidro e com aquecimento bem controlado, fizeram o mercúrio volatilizar e condensar nas paredes do tubo. O fundo do tubo, contendo as cinzas com as atividades interferentes, foi cuidadosamente retirado e o mercúrio ativo condensado na parede do tubo foi contado em espectrômetro de raios gama, com resultados satisfatórios.

Em 1969 Nadkarni, Flieder e Ehmann⁽¹⁸⁾ fizeram análise instrumental de materiais biológicos e vegetais ativados, para bromo, ouro, lantânio, mercúrio, zinco, selênio, prata e escândio, utilizando detector de Ce(Li) acoplado a multianalisador de 400 canais. Este detector possuindo resolução muito superior ao de NaI(Tl), possibilita a análise instrumental, sem destruição da amostra. Os resultados apresentados pelos autores foram obtidos com tempos longos de irradiação, o mínimo de sete dias, sendo longos também os tempos de decaimento, mínimo de três dias, antes da contagem. Além disso, ouro-198 e mercúrio-203, quando em presença de selênio-75, como acontece em folhas de tabaco, exigem separação radioquímica, pois estes isótopos emitem radiações em energias demasiado próximas. Segundo os autores, esta dificuldade não existe no caso de tecidos humanos, onde o teor de selênio é muito mais baixo que nas folhas de tabaco.

CAP. I

Tendo em vista, no presente trabalho, a pesquisa de traços de mercúrio em tomates, por meio de análise por ativação e espectrometria de raios gama com detector NaI(Tl), procurou-se estudar um processo de separação radioquímica de técnica simples e rápida, e cujo rendimento fosse satisfatório.

O processo de Kim e Silverman⁽¹⁹⁾, por meio de análise por ativação com separação do mercúrio-197 por troca isotópica com mercúrio metálico, pela simplicidade, rapidez e sensibilidade apresentadas, mostrou-se como indicado aos propósitos desejados. As bases teóricas deste método serão apresentadas no Capítulo II. Foram introduzidas várias modificações relativas às técnicas de laboratório e reagentes usados por Kim e Silverman⁽¹⁹⁾, visando redução de tempo de processamento e maior facilidade no manuseio da amostra irradiada, de modo a permitir aplicação rotineira no controle de alimentos, conforme constará no Capítulo III.

No Capítulo IV será descrita a parte experimental e serão apresentados os resultados obtidos.

A discussão dos resultados e conclusões alcançadas serão apresentadas no Capítulo V, bem como comentários sobre possíveis aplicações, da técnica estabelecida, na análise de outros produtos.

CAPÍTULO II

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO E FUNDAMENTO TEÓRICO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO

II.1 - Análise por ativação

A análise por ativação constitui processo analítico bastante divulgado. Este processo pode ser conceituado como um método nuclear de análise no qual um ou mais elementos na amostra são tornados radioativos pelo bombardeio com partículas nucleares. Os isótopos radioativos formados são então identificados por meio das energias e natureza das radiações que emitem, as quais são específicas para cada radioisótopo, informações estas que são complementadas pela determinação de suas meias-vidas. Um sumário sobre os fundamentos de tal método é apresentado por Lima⁽²³⁾ e por Tognoli Atalla⁽²⁵⁾ sendo que algumas considerações sobre pontos importantes desse método serão feitas em seguida.

A medida da atividade da amostra é feita, com maior frequência, por espectrometria de raios gama, com detector de cintilação de NaI(Tl) ou detector de Ge(Li). O uso de contador Geiger é mais adequado à contagem de radiações beta, após separação radioquímica.

A determinação quantitativa do isótopo é feita pela altura ou área do pico correspondente à sua energia, no espectro de raios gama da amostra, em comparação com o espectro obtido com padrão do mesmo elemento, o qual tenha sido irradiado junto com

a amostra, de tal forma que ambos tenham sido submetidos ao mesmo fluxo de neutrons. As atividades induzidas no elemento contido na amostra, e no padrão, são proporcionais às respectivas massas.

As secções de choque para as reações com neutrons térmicos são, de modo geral, mais altas que para as reações com outras partículas nucleares, sendo esta uma das razões pelas quais a ativação com neutrons térmicos tem sido usada com maior frequência.

Se fôr de interesse determinar o elemento principal de um material "puro", a ativação de poucos miligramas, ou menos, da amostra, junto com padrão, pode dar o resultado requisitado por análise instrumental direta. Caso a finalidade seja a determinação de traços de elementos, já existe a probabilidade de uma análise instrumental direta não conduzir a resultados satisfatórios.

Normalmente, traços de elementos encontram-se dispersos, regular ou irregularmente, em massa grande de material, a qual é denominada "matriz".

A matriz pode ser constituída de:

- 1) - materiais inorgânicos como água, compostos químicos, metais, minerais;
- 2) - materiais orgânicos;
- 3) - materiais biológicos.

Quando se trata de analisar por métodos químicos ou físico-químicos sensíveis, tais matrizes já apresentam problemas decorrentes da grande desproporção entre a massa da matriz-

e o material a ser analisado. São comuns os casos de respostas, dos aparelhos de medida, completamente diferentes para a mesma concentração do elemento, quando em presença de matrizes diversas.

No caso da análise por ativação, o problema também se apresenta. Supondo-se que o material contenha inclusões do elemento a ser pesquisado, inclusões essas dispersas irregularmente, quando uma amostra grande for submetida a irradiação, vários inconvenientes podem ocorrer:

- 1) - Se não se fizer uma separação química a atividade da matriz pode camuflar completamente a atividade do elemento pesquisado, por superposição dos picos no espectro de raios gama.
- 2) - Pode ocorrer a formação de isótopo igual ao do elemento que se deseja determinar, proveniente de outras reações nucleares que podem ocorrer com o elemento que constitui a matriz.
- 3) - Se a dispersão do elemento na amostra for muito irregular, apesar de terem sido irradiadas amostras grandes, a obtenção de reprodutibilidade nos resultados é duvidosa.
- 4) - A matriz pode ficar tão ativa que seja necessário o uso de equipamento com blindagem especial, para que se proceda a uma separação química do radioisótopo desejado.
- 5) - As amostras podem ficar expostas à ação de fluxos diferentes nas diversas partes do seu volume, sendo este fator de grande importância como causa da falta de reprodutibilidade nos resultados. Além disso, a irradiação conjunta de várias amostras, inclusive padrões, trazem problemas de sombreamento de neutrons.

Brune e Jirlow⁽²⁰⁾ estudaram o efeito causado por amostras grandes, de soluções aquosas, sobre a distribuição do fluxo, de acordo com suas posições relativas. Os autores dispuseram quarenta e nove amostras de solução aquosa de mercúrio, em cilindros de polietileno, cujas dimensões eram de 22 milímetros de diâmetro por 38 milímetros de altura, em sete camadas superpostas, alcançando uma altura total de 35 centímetros. Cada camada contendo sete cilindros, foi arranjada em forma circular, sendo que um cilindro central ficava circundado por outros seis. Estas amostras foram resfriadas a 40°C abaixo de zero e assim mantidas durante todo o tempo da irradiação com fluxo de neutrons térmicos de 2×10^{12} neutrons/cm².seg.

O recipiente central da quarta camada foi escolhido, sob o ponto de vista de simetria, como unidade de atividade. Os autores esperavam que esta amostra possuisse atividade maior que as demais, o que foi confirmado experimentalmente. Mostraram então que na mesma camada, o fluxo médio normalizado, na posição central, era cerca de 10% mais alto que na posição periférica. Ficou evidenciado, portanto, que uma amostra grande de água exerce uma função moderadora adicional da energia dos neutrons, o que ocasiona a variação no fluxo recebido pelas amostras que estejam circundadas por outras.

A disposição das amostras a serem irradiadas em conjunto bem como juntamente com os padrões, constitui problema de alta importância. É necessário que se tenha certeza que amostra e padrão irão receber o mesmo fluxo de neutrons térmicos. Para isto os diâmetros dos recipientes a serem utilizados devem ser pequenos, se possível iguais ou bastante próximos, para amostra e padrão. Quanto à altura do material dentro do recipiente, a fim de equiparar condições, devem ser tornadas iguais.

Pelo trabalho de Brune e Jirlow⁽²⁰⁾, que compararam fluxos de neutrons em função da distância entre amostras, pou

de-se observar que à distância de cinco centímetros e maiores, em altura, a variação do fluxo encontrava-se dentro do desvio padrão, das determinações do fluxo de neutrons em vários pontos. Os autores relacionaram também probabilidade de colisão de neutrons térmicos e os elementos da amostra, com seção de choque e a relação altura-diâmetro de amostra (h/d). Estimaram, como adequada, a relação $h/d \geq 1$, mostrando serem bastante próximas as probabilidades de colisão para as relações $h/d = 1$ e $h/d = 2$.

A técnica de irradiação de amostras congeladas foi aplicada por Bruno⁽¹⁶⁾ em análises de mercúrio em sangue e em água. Embora pareça ser a forma ideal para evitar contaminação e perda de mercúrio, por aquecimento no reator, durante a irradiação, tais irradiações exigem acondicionamento do recipiente, a ser irradiado, em condições especiais e não facilmente reproduzíveis.

Vários são os fatores que devem ser examinados quanto ao tipo de material a ser irradiado e ao manuseio indispensável da amostra, frente ao propósito de determinação de traços de elementos.

A grande dispersão ou a irregularidade do elemento na amostra, conduz o analista, em alguns casos, à necessidade de um trabalho de concentração do elemento antes da irradiação. As possibilidades de contaminação ou perda do elemento aumentam consideravelmente durante esta concentração. O equipamento a ser utilizado para o tratamento da amostra, durante a concentração, deve ser de material que não possibilite trocas de elementos entre a amostra e o material do equipamento, evitando a contaminação da amostra ou a perda por adsorção. Se for necessário o aquecimento da substância a ser analisada, temperaturas convenientes e controles adequados devem ser usados para que não haja volatilização de sais do elemento visado ou de outros que possam arrastá-lo.

Não comporta a exposição que está sendo feita uma explanação sobre todas as possibilidades de contaminação ou perdas às quais estariam sujeitas as amostras que necessitem de processamento ou de concentração antes da ativação. Serão mencionados apenas os aspectos particulares ao tipo de amostra que será usada no presente trabalho.

Tratando-se da pesquisa de traços de mercúrio, em vegetais; tomate, especificamente, apresenta-se o caso de amostra com traços do elemento, a ser pesquisado, dispersos em matriz de textura orgânica, contendo sais minerais e cerca de 94% de água.

Kim e Silverman⁽¹⁹⁾ para determinar mercúrio em folhas de tabaco e trigo, secaram-nas durante duas semanas a 45°C, antes de irradiar. Com base no trabalho mencionado, tomates foram descascados, a polpa foi separada das sementes e secada em estufa a cerca de 45°C. A amostra seca foi pulverizada em almofariz de porcelana, manualmente. Esta operação foi trabalhosa e deficiente, no que diz respeito à homogeneidade da amostra, e quando substituída por moinho elétrico com almofariz de ágata, não apresentou melhoras, pois a amostra em lugar de se pulverizar, formava blocos compactos.

Outra maneira de preparar a amostra foi tentada, com sucesso, pela homogeneização da polpa do tomate em liquidificador. Foi obtida uma amostra em forma de suspensão aquosa, a qual facilmente separava, de modo parcial, a água do material em suspensão.

Tratando-se de amostra com 94% de água, os volumes permitidos para irradiação representavam muito pouco material sólido a ser ativado. Para concentrar a amostra, esta suspensão, homogeneizada, foi acondicionada em placas de Petri e secada a 45°C. A perda de água, por volatilização, foi determinada, não sendo necessário mais do que 48 horas de aquecimento. Quanto à perda por volatilização de sais de mercúrio, Gorsuch⁽⁶⁾ mostrou que ela não ocorre em condições análogas às que foram submetidas as amostras.

Estas amostras secas foram introduzidas em ampolas de quartzo (Ver Figura IV-1, Página 32-A), as quais foram resfriadas em gelo e seladas com maçarico a oxigênio em condições tais que o aquecimento não alcançasse a amostra.

Submetidas a irradiação por oito horas, estas ampolas só foram manuseadas cerca de quinze horas após o final da irradiação, ocasião esta em que novamente elas se encontravam a temperatura ambiente. Supondo-se que pudesse existir, no espaço vazio da ampola, gases provenientes de sais voláteis de mercúrio, a abertura destas ampolas foi efetuada em tubos fechados, de polietileno, contendo ácido nítrico, de modo que a ampola fosse aberta quando já mergulhada no reagente, segundo a técnica de Sjöstrand⁽⁹⁾. Detalhes desta operação serão apresentados no Capítulo IV.

Sjöstrand, antes de introduzir esta técnica, havia trabalhado em colaboração com Westermarck⁽⁸⁾, anos antes, analisando mercúrio em materiais diversos, por ativação de amostras em ampolas de quartzo e fazendo a contagem direta sem abrir as ampolas, após tempo de decaimento conveniente. O fato de, anos mais tarde, ter o autor apresentado uma forma de abrir as ampolas, sem perigo de perda de material volátil, e feito processamento radioquímico, evidencia não ser satisfatória a sensibilidade obtida por contagem direta do material irradiado, com interferências das atividades induzidas no material e na própria ampola de quartzo.

A atividade do mercúrio, após irradiação, é devida à emissão de radiações de vários radioisótopos provenientes dos diversos isótopos estáveis do mercúrio.

A Tabela II-1, mostra a razão pela qual a maioria dos pesquisadores preferem utilizar o mercúrio-197 para medidas quantitativas. Embora a porcentagem de alvo isotópico para formação do mercúrio-197 seja muito pequena em relação à do mercúrio-203, a enorme diferença entre as seções de choque, para as duas reações,

permite a obtenção de altas atividades de mercúrio-197 para fins de análise por ativação. Ao lado disso, a meia-vida de 64 horas do mercúrio-197 é suficientemente grande para permitir tempo de espera para decaimento ou separação radioquímica. Por outro lado, o mercúrio-203, com 46,9 dias de meia-vida, é o isótopo mais adequado para uso como traçador.

TABELA II-1

Radioisótopos formados pela irradiação
de mercúrio com neutrons térmicos (*)

| Isótopo Estável | % Isotópica | Secção de Choque (barns) | Radioisótopo Formado | Meia-Vida | Energia do Raio Gama Principal (Kev) |
|-----------------|-------------|--------------------------|------------------------|-----------|--------------------------------------|
| 80 Hg-196 | 0,146 | 3 092 | 80 Hg-197 | 64,1 h | 77 |
| 80 Hg-196 | 0,146 | 107 | 80 Hg-197 ^m | 23,8 h | 130 |
| 80 Hg-198 | 10 | 0,018 | 80 Hg-199 | 43 min | 160 |
| 80 Hg-202 | 29,8 | 5 | 80 Hg-203 | 46,9 d | 280 |
| 80 Hg-204 | 6,85 | 0,43 | 80 Hg-205 | 5,5 min | 200 |

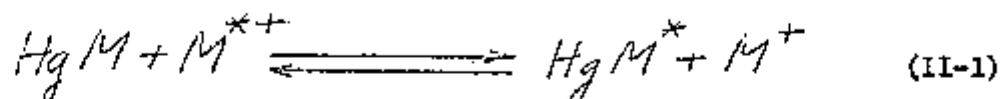
(*) Os dados desta tabela foram tirados de: Chart of the Nuclides, Prepared by W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig and H. Münzel - 3rd Edition, 1968. - Der Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, Bonn.

II.2 - Método de Separação por Troca Isotópica

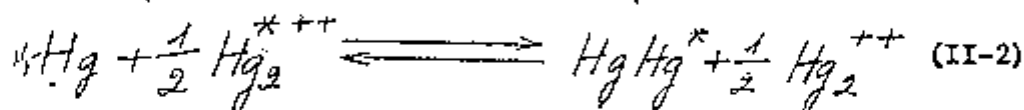
O processo de separação do mercúrio irradiado, para a posterior contagem e determinação da atividade, no presente

trabalho, foi desenvolvido baseado no fenômeno de troca isotópica. Um breve resumo dos fundamentos desse método será feito em seguida, baseando-se principalmente nos estudos feitos por Monnier e Lœpfe⁽²⁾.

Supondo-se que se tenha uma solução dos cations M^* (ver nota de rodapé) em contato com o amálgama HgM do elemento-M, tem-se o seguinte equilíbrio:



no caso particular do metal M ser o mercúrio a expressão (II-1) transforma-se em:



Aplicando a lei de ação das massas para os equilíbrios representados em (II-1) e (II-2) tem-se:

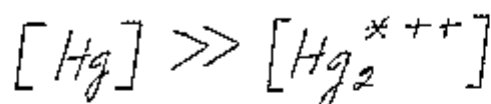
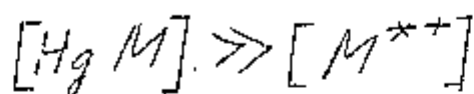
$$\frac{[HgM^*][M^+]}{[HgM][M^{*+}]} = K \quad (II-3)$$

$$\frac{[HgHg^*][Hg_2^{++}]^{1/2}}{[Hg][Hg_2^{*++}]^{1/2}} = K' \quad (II-4)$$

As relações (II-3) e (II-4) indicam que um aumento apreciável em $[HgM]$ (eq. II-3) ou em $[Hg]$ (eq. II-4), comparativamente com as concentrações M^{*+} e Hg_2^{*++} , respectivamente, fará com que os equilíbrios representados pelas equações (II-1) e (II-2) sejam fortemente deslocados para a direita, isto é, os ions M^{*+} e Hg_2^{*++} incorporar-se-ão ao mercúrio metálico o que permitirá a separação posterior.

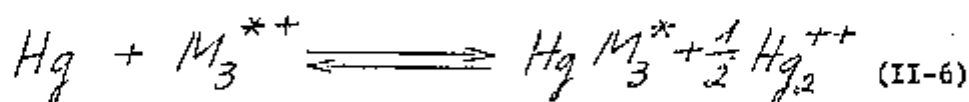
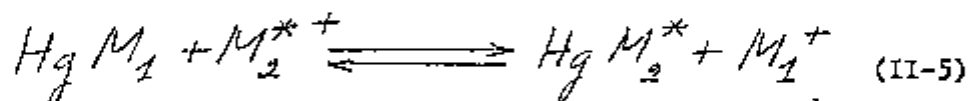
NOTA: Para simplificar a apresentação indica-se o íon como sendo monovalente; o raciocínio é válido para íons de outras valências. O asterisco indica que se trata de um isótopo radioativo de M.

A análise por ativação aborda exatamente os problemas em que as quantidades dos elementos a serem analisados são muito pequenas e portanto será sempre possível ter-se



visto que as quantidades a serem determinadas, isto é M^{*+} e Hg_2^{*++} são muito pequenas.

Entretanto, a única condição para que o elemento traço se incorpore ao amálgama não é apenas a grande desproporção de massa (ou concentração) mercúrio-elemento traço. Considerando não apenas as reações de troca isotópica (II-1) e (II-2) mas também as de oxidação-redução:



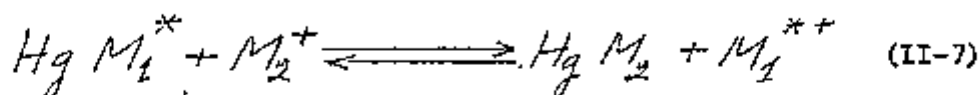
teremos que os equilíbrios (II-5) e (II-6) estarão fortemente deslocados para a direita se os potenciais de ~~oxidação-redução~~-redução E_o^1 , E_o^2 , E_o^3 e E_o^{Hg} tiverem os valores relativos

$$E_o^1 < E_o^2$$

$$E_o^{Hg} < E_o^3$$

Isto significa que nem todos os cations (eventualmente radioativos) representados por M_1 , M_2 e M_3 , presentes na solução e em contato com o mercúrio metálico ou com um amálgama de um outro elemento, irão se incorporar ao mercúrio ou ao amálgama e assim serem removidos da solução. Chega-se assim a uma seletividade

de para o método quando se examina o problema de troca isotópica com temporaneamente com o de troca por reação de oxidação-redução. Esta seletividade pode ser aumentada por uma "reextração"; isto pode ser feito por meio de uma solução contendo uma quantidade de íons inativos da mesma natureza que aquele do amálgama, mas em concentração suficiente para deslocar quantitativamente o equilíbrio (II-7) da direita para a esquerda. No caso do equilíbrio



tal equilíbrio poderá ser deslocado para a direita, praticamente de modo quantitativo, se $E_o^2 > E_o^1$.

Monnier e Loepfe⁽²¹⁾ verificaram entretanto que, praticamente, é necessário para o deslocamento quantitativo para a direita, do equilíbrio representado por (II-7), que $E_o^2 - E_o^1 > 0,1$. Por outro lado, para uma boa seletividade, é necessário que o valor de E_o^2 seja o mais próximo possível de E_o^1 . Dessa maneira passará no vamente para a solução, quando da re-extração, somente o elemento- M_1 a ser separado.

A reação mercúrio metálico-íon de mercúrio, foi testada por Monnier e Loepfe na presença de uma série de soluções de sais inorgânicos ativados contendo íons sód, cobre, estrôncio, manganês, ferrosos e vários outros. Foram usados meios de pH diversos, desde hidróxido de amônio-cloreto de amônio até meio ácido mineral de 0,1 a 2M, e os resultados obtidos por separação do isótopo radioativo no mercúrio metálico, nestes meios, foram quantitativos somente para os íons de Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ e Pt^{4+} . Os íons de Pd^{2+} e Ir^{4+} foram reduzidos, mas não formaram amálgama, e permaneceram na solução em forma de suspensão.

Esta técnica mostra-se, assim, apropriada a algumas separações radioquímicas. Entre um número grande de íons, poucos são os que se ligam ao mercúrio metálico e estes o fazem de modo rápido e seletivo.

Okashita⁽²²⁾ estudou este mesmo sistema mercúrio metálico-íon de mercúrio, e também a deposição espontânea de um íon metálico sobre um elemento mais eletronegativo em geral, com a finalidade de separar radioisótopos livres de carregador.

Nos ensaios iniciais ele usou carregador no sistema mercúrio metálico-íon de mercúrio. Como traçador, foi ativado óxido de mercúrio e dissolvido em ácido perclórico. As reações de troca isotópica foram feitas em volume pequeno, dois mililitros de solução e dez microlitros de mercúrio metálico, sob atmosfera de nitrogênio, com agitação mecânica ou com ultrassom. A atividade residual da solução e a da gota de mercúrio foram medidas, tendo sido feitas correções para auto-absorção das radiações e para fator de geometria.

O autor constatou que a atividade da solução de crescia exponencialmente com o aumento do tempo de agitação e este dependia de vários fatores tais como: primeiro, os diversos meios em que a reação era efetuada, por exemplo, ácido nítrico molar, hidroxido de amônio molar e cloreto de potássio molar; segundo, relação entre o volume da solução e a área de reação do mercúrio metálico.

Verificou que, mesmo dentro de intervalos iguais de pH, por exemplo, entre zero e um, para misturas de reagentes diferentes, ácido clorídrico-cloreto de potássio, ácido sulfúrico-sulfato de sódio, ácido perclórico-perclorato de sódio, os tempos necessários para a troca isotópica eram diferentes e atribuiu o fato à formação de complexos entre o mercúrio e os anions, com estabilidades diferentes. Nestes testes Okashita usou carregador de íon mercurioso apenas, pois quando utilizou íon mercúrico em concentração acima de dez microgramas por mililitro, um composto branco cobriu a superfície do mercúrio metálico, o que prejudicou a reprodutibilidade dos resultados.

Após o estudo do sistema mercúrio metálico-íon de mercúrio, Okashita aplicou a mesma técnica para a deposição de outros íons sobre o mercúrio metálico. Trabalhou em soluções de hidróxido de amônio molar, tiocianato de potássio molar, ácido nítrico molar, ácido sulfúrico normal, ácido clorídrico normal e ácido-perclórico normal. Obteve reprodutibilidade de resultados nos meios ácidos e no de tiocianato de potássio, para os cations de ouro trivalente e paládio bivalente, e nos meios ácidos para prata monovalente, com 99% de deposição no mercúrio metálico. O telúrio tetravalente depositou 90% quando em solução de tiocianato de potássio e 70% quando em ácido clorídrico normal. Não houve deposição de vários outros íons, em qualquer dos meios citados.

Kim e Silverman⁽¹⁹⁾ aplicaram, com sucesso, a reação de troca isotópica na determinação de mercúrio em trigo e fôlhas de tabaco. Os autores trataram a amostra irradiada com ácidos nítrico e sulfúrico, na presença de carregador inorgânico de mercúrio, fizeram a reação de troca isotópica na solução com pH entre 1 e 2, à qual adicionaram brometo de amônio e cincoenta microlitros de mercúrio metálico e agitaram por cinco minutos. Eles não usaram atmosfera de nitrogênio, como o fizeram Monnier, Loepfe e Okashita, e além disso adicionaram brometo de amônio com a finalidade de aumentar a velocidade da reação de troca isotópica. A gota de mercúrio foi separada por filtração, dissolvida em ácido nítrico em seguida a solução foi diluída com água. Esta solução foi usada para medir a atividade do mercúrio-197. Obtiveram recuperação de 95% a 98% na fase de troca isotópica. Fazendo a dissolução do mercúrio metálico em ácido nítrico eles evitaram as correções necessárias na medida da atividade, as quais seriam indispensáveis no caso de medida direta da gota de mercúrio, por causa da absorção das radiações pelo próprio mercúrio metálico.

O processo de Kim e Silverman⁽¹⁹⁾, que determinaram mercúrio em tabaco e em trigo, poderia ser método conveniente para aplicação ao material que interessa estudar no presente traba

lho, desde que fossem examinados, em detalhe, os vários fatores que pudessem afetar o andamento do processo, de modo então a se desenvolver um método que fosse eficiente no sentido amplo da palavra, isto é, simplicidade de operações, economia de tempo, alta sensibilidade e adequada exatidão e precisão dos resultados.

Para tal fim foi então estudada a técnica de preparação e homogeneização da amostra para a devida irradiação, desde que a mera trituração da amostra seca em almofariz mostrou-se inadequada para o caso específico examinado neste trabalho (tomates). O problema da secagem do material a ser analisado, que no trabalho de Kim e Silverman era solucionado por uma secagem em estufa durante duas semanas, foi também examinado tendo sido possível reduzir, com a técnica adotada no presente trabalho, aquele tempo para 48 horas.

O estudo da quantidade ótima de carregador de mercúrio foi também abordado dando como resultado, conforme se verá, um rendimento total do processamento químico correspondente a 97% quando no caso de Kim e Silverman tal rendimento era da ordem de 90%. A eliminação dos óxidos de nitrogênio, prejudiciais ao andamento do processo, foi também estudada, examinando-se, em primeiro lugar, a técnica de eliminá-los somente por aquecimento a 80°C, como o faziam Kim e Silverman, e em seguida, estudando-se o efeito que a adição de cloreto estanoso e de uréia poderiam ter na eficiência daquela eliminação. A recuperação da gota de mercúrio metálica após troca isotópica, foi também examinada tendo sido verificada a vantagem da centrifugação para tal fim, quando comparada com a técnica de filtração de Kim e Silverman.

Os fatores mencionados foram estudados e examinados adotando-se a técnica dos traçadores, isto é, "marcando" o sistema, no início da análise, com mercúrio radioativo (Hg-197 com meia-vida de 64,1 horas e energia do raio gama principal de 77 KeV; ver Tabela II-1) e examinando a recuperação do mercúrio em cada fase do processamento.

A irradiação da amostra, no trabalho de Kim e Silverman, é feita em dispositivo que permite manter a amostra em temperatura não superior a 30°C, o que complica razoavelmente a técnica da irradiação. No presente trabalho contornou-se o problema a condicionando-se as amostras em ampólas de quartzo as quais foram seladas. Dessa maneira não há perda por volatilização do mercúrio, mesmo que a temperatura durante a irradiação exceda 30°C.

CAPÍTULO III

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE MERCÚRIO, COM SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA

III.1 - O método de Kim e Silverman

Tratando este trabalho da determinação de traços de mercúrio em matéria orgânica vegetal, foi o trabalho de Kim e Silverman⁽¹⁹⁾ tomado como base para estudo do método a ser desenvolvido. O processo foi inicialmente estudado usando-se amido e traçador radioativo de mercúrio, constituindo a amostra a ser analisada.

Kim e Silverman⁽¹⁹⁾ analisavam trigo e folhas de tabaco. Secavam-nas em uma estufa a 45°C, durante duas semanas. Amostras de peso conhecido eram transferidas para frascos de polietileno envolvidos em parafina e irradiados em local do reator nuclear cuja temperatura era mantida ao redor de 30°C. Os frascos, com as amostras e com solução de nitrato de mercúrio padrão, eram acondicionados lado a lado dentro de outro recipiente de polietileno e submetidos à irradiação com neutrons térmicos sob fluxo de $1,4 \times 10^{11}$ neutrons/cm².seg.

Fazia-se, em seguida, a separação radioquímica do mercúrio, na amostra irradiada. Esta era transferida para um balão de 50 mililitros, de fundo redondo, o qual continha 3 mililitros de ácido nítrico concentrado e 50 microgramas de carregador de

CAP. III

mercúrio. O balão era conectado a um condensador a refluxo e após vinte minutos de aquecimento, de um a um e meio mililitros de ácido sulfúrico concentrado eram adicionados através de entrada lateral do condensador. O aquecimento prosseguia por mais vinte e cinco minutos. O balão era resfriado em banho de gelo e depois desconectado do condensador. Em seguida era aquecido a cerca de 80°C para eliminar óxidos de nitrogênio e novamente resfriado em banho de gelo.

A solução contida no balão era diluída com 2 mililitros de água e cerca de 5 mililitros de hidróxido de amônio concentrado eram adicionados, a fim de que a solução atingisse pH entre um e dois. Em seguida era transferida, com água, para frasco de 30 mililitros de capacidade, com tampa, e eram acrescentados os seguintes reagentes: 500 miligramas de brometo de amônio e 50 milicrolitros de mercúrio metálico triplamente destilado. O frasco era tampado e agitado durante cinco minutos.

A gota de mercúrio era separada por filtração através de placa porosa, lavada com água e acetona e transferida para tubo de centrífuga lusteróide, de 2,5 por 9 centímetros. O mercúrio era dissolvido pela adição de seis a sete gotas de ácido nítrico concentrado e o volume completado a 10 mililitros com água.

Este tubo era levado ao contador, um espectrômetro de raios gama, equipado com cintilador de NaI(Tl) de 2 x 2 polegadas, acoplado a analisador de 200 canais e o fotopico na região de 68 a 77 Kev era medido para determinar o conteúdo de mercúrio.

Os autores obtiveram a recuperação total do processo como sendo de 90%, fizeram correções nos resultados obtidos e apresentaram valores da ordem de 0,07 a 0,43 partes por milhão.

III.2 - Estudo das várias fases do processo e desenvolvimento do -
método do presente trabalho

A preparação da amostra a ser irradiada, no presente trabalho, foi feita inicialmente conforme o trabalho de Kim e Silverman. Polpa de tomate, em pedaços, livre de casca e sementes, foi secada por duas semanas em estufa a 45°C. O material seco foi transferido para almofariz de porcelana e pulverizado manualmente. Este modo de manusear a amostra mostrou-se insatisfatório-- por vários motivos. O material seco era de difícil pulverização, o que tornava a operação demorada, aumentando a possibilidade de contaminação e de perda de mercúrio por adsorção. Além disso, como a homogeneização era duvidosa, a amostra foi transferida para um almofariz de ágata provido de moinho elétrico. Entretanto, em lugar de se pulverizar, a amostra formou blocos compactos.

Outra técnica foi então tentada, homogeneizando a polpa do tomate ao natural, em liquidificador, operação esta fácil e rápida. Tendo-se assim obtido o suco do tomate, este foi usado para irradiação em ampolas de quartzo. Sendo esta amostra constituída de cerca de 94% de água e não sendo recomendável a irradiação de amostras aquosas grandes, o peso de amostra que era possível irradiar representava quantidade muito pequena de material sólido a ser ativado, o que conduzia a resultados com reprodutibilidade não satisfatória. Esses resultados serão apresentados no Capítulo IV.

Para contornar o inconveniente de irradiação de volumes grandes de amostra líquida, tentou-se a concentração da amostra, por secagem do suco de tomate, em placas de Petri, durante cerca de quarenta e oito horas em estufa a 45°C. Foi obtida assim amostra seca e homogênea, em tempo muito menor que no caso do trabalho de Kim e Silverman, que era de duas semanas. Há ainda a vantagem de não ser a amostra submetida a atrito mecânico demorado em condições que possam favorecer a contaminação ou a perda por adsorção.

A irradiação de amostras e padrões foi efetuada em ampólas de quartzo em lugar de frascos de polietileno, e acondicionadas lado a lado no interior de tubos cilíndricos de alumínio. As ampólas de quartzo têm boa resistência mecânica e no calor e não causam diminuição no fluxo de neutrons que alcança a amostra, em virtude da baixa secção de choque, para captura de neutrons térmicos, de silício e do oxigênio.

Kim e Silverman não mencionaram a técnica usada para a transferência do material irradiado para o balão de aquecimento a refluxo.

No trabalho que está sendo apresentado, a amostra irradiada foi manuscada segundo a técnica de Sjöstrand⁽⁹⁾, a qual será descrita no Capítulo IV.

Na fase de aquecimento a refluxo, foi acrescentado carregador de mercúrio em maior quantidade que a usada por Kim e Silverman. A distribuição entre o tempo de aquecimento com o ácido nítrico e com a mistura ácida oxidante que era de 20 e 25 minutos, respectivamente, foi modificada para 5 e 40 minutos, respectivamente. Este tempo total de 45 minutos para a digestão, é suficiente para extrair o mercúrio ativo da amostra, fazendo-o passar para a solução. A recuperação final de mercúrio, no processo de Kim e Silverman, com quantidade de carregador correspondente a 50 microgramas, é de apenas 90%, no passo que a alteração da quantidade de carregador, no presente trabalho, de 50 para 500 microgramas, dá uma recuperação de 97%, conforme será visto em detalhe no Capítulo IV.

Ao ser desconectado do condensador encontram-se, no balão de digestão, óxidos de nitrogênio livres em forma de gás bem como dissolvidos na solução. Estes compostos devem ser eliminados completamente para não interferirem na reação de troca isotópica a ser efetuada posteriormente. Os autores citados fizeram esta

eliminação por aquecimento em banho de água quente a 80°C.

É necessário ressaltar a importância da eliminação dos óxidos de nitrogênio. Se tal eliminação não for completa e traços permanecerem em solução, ao se adicionar o bromato de amônio, que servirá de catalisador para a reação de troca isotópica, haverá reação de oxidação e desprendimento de bromo. Tal desprendimento, se em quantidades apreciáveis, poderá inutilizar completamente o restante do processamento. Se houver apenas um leve desprendimento, amarelado a solução incolor, o processamento poderá continuar. Acontece entretanto que, nesses casos, há uma oxidação parcial do mercúrio metálico adicionado, formando-se uma película opaca de cor cinza chumbo e que recobrirá a gota de mercúrio, impedindo que a reação de troca isotópica se efetue quantitativamente. Provas feitas nessas condições de não completa eliminação dos óxidos de nitrogênio, deram recuperações que variaram de 70 a 90%, de maneira não reprodutível.

A técnica de trabalho de Kim e Silverman, de eliminação dos óxidos de nitrogênio apenas por aquecimento em banho de água quente a 80°C, frequentemente criou situações análogas à descrita e conseqüente da eliminação incompleta dos óxidos de nitrogênio.

Foi então feita a tentativa de eliminar os distúrbios causados pela presença de traços de óxidos de nitrogênio na solução digerida, com íons de estanho bivalente. Pela adição de duzentos miligramas de cloreto estanozo, às soluções que ao se adicionar o bromato de amônio começavam a tornar-se amarelas, foi evitado o ataque ao mercúrio metálico tendo sido obtidos resultados de recuperação de 95 a 99%. Em casos nos quais a adição de duzentos miligramas de cloreto estanozo foi insuficiente para tornar a solução novamente incolor, maior quantidade do reagente foi adicionada. Nesses casos, embora não tenha havido ataque ao mercúrio metálico, houve baixa recuperação do traçador radioativo adicionado.

do. Assim sendo a adição de cloreto estanoso teve efeito benéfico na eliminação de traços de óxidos de nitrogênio, mas quando necessária a adição de quantidades acima de duzentos miligramas, sua ação mostrou-se nociva.

Como uréia e óxidos de nitrogênio não podem coexistir em solução, foi tentada a adição de uréia, diretamente na solução conforme ela se apresentava ao término da digestão a refluxo, isto é, contendo óxidos de nitrogênio dissolvidos e livres em forma de gás. Desta forma foi conseguida a eliminação completa dos óxidos de nitrogênio, sem necessidade da fase de aquecimento em banho de água a 80°C, a qual é uma fase demorada, levando cerca de uma hora, enquanto que a adição de uma alíquota de uma solução de uréia leva apenas alguns segundos.

Quantidades variadas de uréia foram adicionadas e verificou-se que o uso de excesso de reagente ocasionava baixa na recuperação do traçador adicionado. Foi então determinada a quantidade ótima para ser usada nas condições em que se processavam as amostras em estudo.

Kim e Silverman conseguiram recuperações de 95 a 98% na fase de troca isotópica, com agitação da solução com o mercúrio metálico, por cinco minutos. Nos testes que foram feitos no presente trabalho, este tempo foi insuficiente para uma recuperação satisfatória de traçador radioativo adicionado. Com vinte minutos de agitação a reprodutibilidade ainda apresentou falhas e adotou-se como adequado, após os experimentos necessários, um tempo de trinta minutos.

A técnica de filtração da gota de mercúrio, usada por Kim e Silverman, não se mostrou adequada aos casos nos quais a solução continha partículas sólidas em suspensão. Nesses casos, a lavagem do mercúrio que, após a agitação se encontrava subdividido em gotículas, era extremamente difícil. A filtração foi

então substituída por centrifugação, a qual reagrupa as gotículas de mercúrio facilitando a retirada do sobrenadante. A forma do tubo de centrífuga usado, é apropriada a permitir a retirada do sobrenadante e das águas de lavagem, sem perigo de perda da gota de mercúrio (Figura III-1, Página 30-A). Com o tubo apresentado na Figura III-1, o mercúrio fica retido antes da boca, em A (Ver Figura), e a solução pode ser completamente removida permitindo, em seguida, a fácil lavagem do mercúrio metálico.

Após a separação por centrifugação o mercúrio foi transferido para balão volumétrico de cinco ou de dez mililitros, dissolvido com um e meio mililitros de ácido nítrico concentrado, diluído e completado o volume com água. Uma alíquota de um mililitro da solução foi usada para contagem da atividade.

A atividade do mercúrio-197 foi medida em um espectrômetro de raios gama, equipado com cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo "poço", de 2 x 1,75 polegadas, e acoplado a um analisador de quatrocentos canais.

O procedimento analítico completo, desenvolvido como consequência do estudo de cada fase conforme descrito neste Capítulo, e os resultados que foram obtidos serão apresentados, com detalhes, no Capítulo IV.

então substituída por centrifugação, a qual reagrupa as gotículas de mercúrio facilitando a retirada do sobrenadante. A forma do tubo de centrífuga usado, é apropriada a permitir a retirada do sobrenadante e das águas de lavagem, sem perigo de perda da gota de mercúrio (Figura III-1, Página 30-A). Com o tubo apresentado na Figura III-1, o mercúrio fica retido antes da boca, em A (Ver Figura), e a solução pode ser completamente removida permitindo, em seguida, a fácil lavagem do mercúrio metálico.

Após a separação por centrifugação o mercúrio foi transferido para balão volumétrico de cinco ou de dez mililitros, dissolvido com um e meio mililitros de ácido nítrico concentrado, diluído e completado o volume com água. Uma alíquota de um mililitro da solução foi usada para contagem da atividade.

A atividade do mercúrio-197 foi medida em um espectrômetro de raios gama, equipado com cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo "poço", de 2 x 1,75 polegadas, e acoplado a um analisador de quatrocentos canais.

O procedimento analítico completo, desenvolvido como consequência do estudo de cada fase conforme descrito neste Capítulo, e os resultados que foram obtidos serão apresentados, com detalhes, no Capítulo IV.

FIGURA III - 1

TUBO DE CENTRÍFUGA USADO PARA
A REACÇÃO DE TROCA ISOTÓPICA

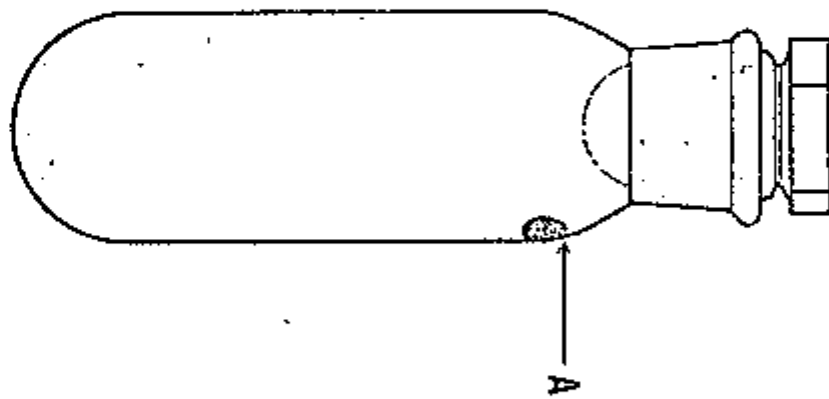


FIGURA IV

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

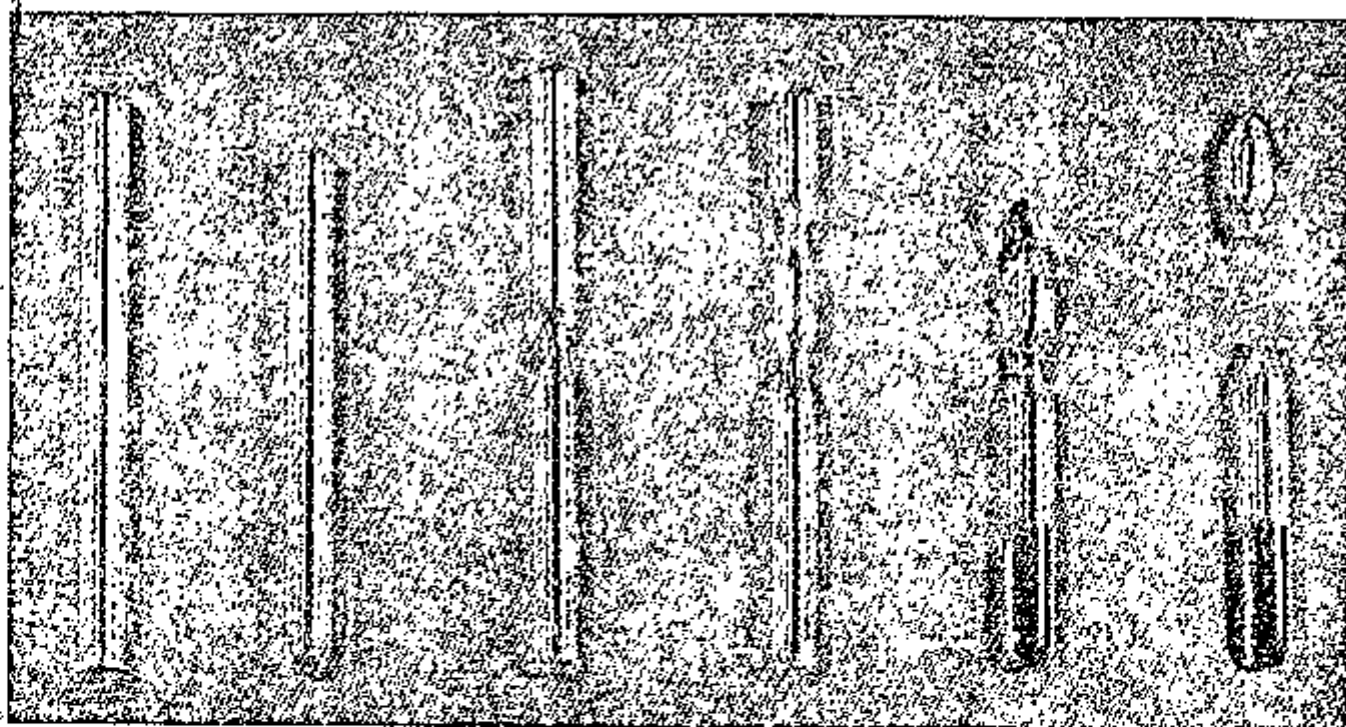
Este Capítulo constará de uma primeira parte - descritiva, do material e método para análise por ativação e separação radioquímica do mercúrio, conforme aplicado no presente trabalho; a segunda parte apresentará os resultados obtidos com várias amostras.

IV.1 - Reagentes, material e método

IV.1.1 - Reagentes e material

- a) - Ácido nítrico concentrado p.a. $d=1,40$
- b) - Ácido nítrico diluído 1:1 (volume para volume)
- c) - Ácido sulfúrico concentrado p.a. 98%
- d) - Hidróxido de amônio concentrado p.a. 28%
- e) - Brometo de amônio p.a.
- f) - Solução aquosa de uréia p.a. de 500 mg/ml
- g) - Mercúrio metálico p.a. - Lavar cerca de 20 ml de mercúrio metálico p.a., em um bequer, com ácido nítrico diluído 1:1 e com água desionizada, até que a água de lavagem não seja mais ácida. Conservar o mercúrio sob água desionizada em frasco com tampa esmerilhada.

- h) - Solução aquosa de nitrato mercurioso, 2,5 mg Hg/ml - Dissolver o sal com algumas gotas de ácido nítrico diluído 1:1 e diluir com água.
- i) - Solução aquosa padrão de nitrato mercurioso, 500 µg Hg/g - Dissolver o sal com algumas gotas de ácido nítrico diluído 1:1 e diluir com água.
- j) - Solução aquosa de traçador radioativo - Nitrato mercurioso ativado durante cinquenta e seis horas foi dissolvido com ácido nítrico diluído 1:1 e diluído com água. A solução apresentou espectro de raios gama com os picos de mercúrio-197 na energia de 77 KeV e de mercúrio-203 na energia de 280 KeV.
- k) - Ampolas de quartzo, com estrangulamento, de 5, 7 e 10 mm de diâmetro interno por 40 mm de comprimento total (Figura IV-1, página 32-A).
- l) - Tubos de polietileno de 3,5 cm de diâmetro por 12 cm de comprimento (Figura IV-2, página 32-B).
- m) - Aparelho de vidro para aquecimento a refluxo, constando de balão de fundo redondo de 50 ml de capacidade, acoplado a condensador a refluxo semelhante no tipo Friedrichs, de cerca de 35 cm de comprimento, por meio de junta 24/40 (Figura IV-3, página 32-C).
- n) - Tubos para centrífuga, de 50 ml de capacidade, com fundo redondo, de 3 cm de diâmetro por 8 cm de comprimento, possuindo boca esmerilhada, com tampa, de 2 cm de diâmetro interno (Figura III-1, página 30-A).



1 2 3 4 5 6

FIG. IV-1 - Acondicionamento das amostras dentro das ampolas de quartzo.

- 1 - Tubo de quartzo aberto nas duas extremidades.
- 2 - Tubo de quartzo fechado na extremidade inferior.
- 3 - Tubo de quartzo com estrangulamento no meio e onde será cortada a ampola
- 4 - Tubo de quartzo com o segundo estrangulamento para selar a fogo.
- 5 - Ampola selada e com amostra dentro.
- 6 - Ampola aberta já após a irradiação.

TUBO DE POLIETILENO USADO PARA A
ABERTURA DAS AMPOLAS DE QUARTZO

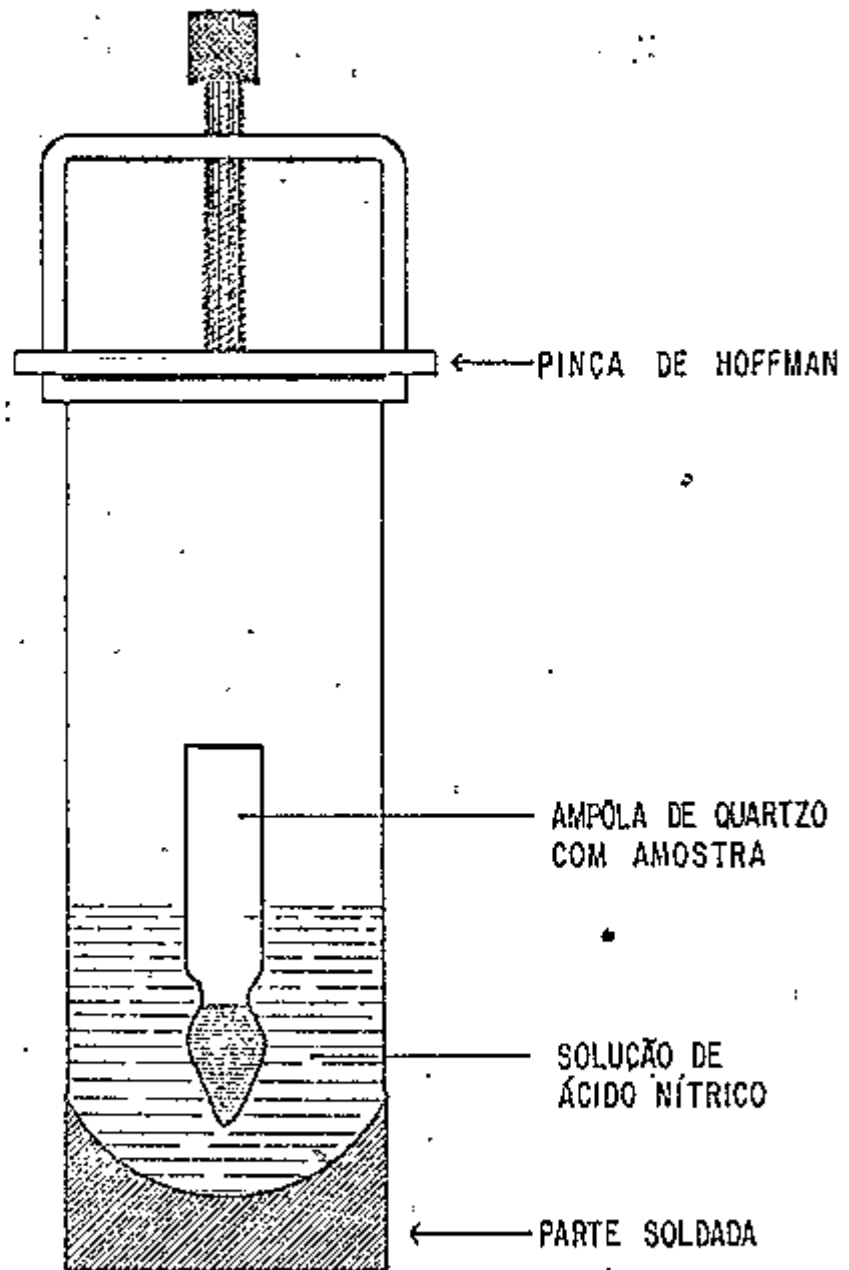


FIGURA VI

APARELHO PARA AQUECIMENTO
A REFLUXO

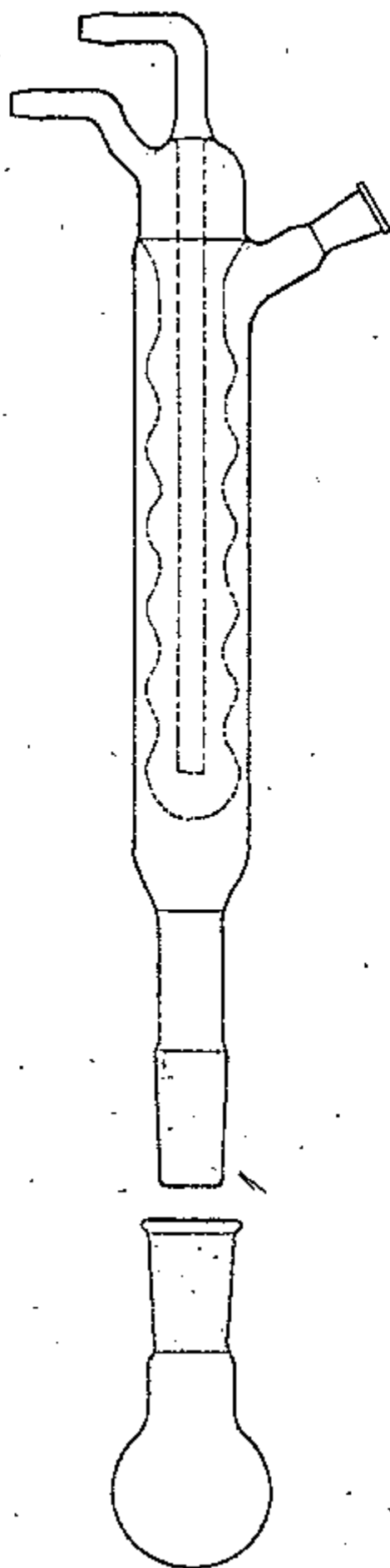


FIGURA VII

- p) - Recipientes para irradiação constituídos por tubos cilíndricos de alumínio maleável, de 3 cm de diâmetro por 14 cm de comprimento.

IV.1.2 - Método:

A) - Preparação da amostra

Lavar com água desionizada uma amostra de cerca de duzentos gramas de tomates. Cortar, retirar as sementes e homogeneizar a polpa com a casca em um liquidificador. Transferir imediatamente a amostra homogeneizada para uma placa de Petri de pêso previamente conhecido e pesar o material. Colocar a placa com o material em estufa entre 45 e 49°C, durante cerca de quarenta e oito horas. Retirar da estufa e colocar em dessecador sobre ácido sulfúrico. Pesar a placa com o material sêco e calcular a porcentagem de material sólido contida na amostra ao natural. Conservar a placa com a amostra no dessecador até o momento de pesar o material para ser irradiado, ou transferir este material sêco para tubo plástico com tampa.

B) - Acondicionamento de amostras e padrões para irradiação

Introduzir em ampolas de quartzo de 7 mm de diâmetro, amostra sêca e homogênea com pêso ao redor de 250 mg.

Introduzir em ampolas de quartzo de 5 mm de diâmetro, solução padrão de nitrato mercurioso com pêso ao redor de 100 mg, o que equivale a cerca de 50 μ g de mercúrio. Adicionar água desionizada nestas ampolas, de modo que as alturas das soluções padrão nas ampolas fiquem iguais às alturas das amostras junto às quais vão ser irradiadas.

Selar as ampolas com maçarico a oxigênio depois de resfriadas em gelo. Envolver as ampolas em polietileno e introduzir no interior de tubo cilíndrico de alumínio, de 3 cm de diâmetro por 14 cm de comprimento adequado para irradiação no reator.

Irradiar o tubo de alumínio contendo as amostras, com neutrons térmicos, durante oito horas, sob fluxo da ordem de 10^{12} neutrons/cm².seg.

C) - Procedimento

C.1 - Procedimento para a amostra

Lavar as ampolas irradiadas, antes de abrir, com solução de ácido nítrico diluído e com água desionizada.

Em tubo de polietileno de 3,5 cm de diâmetro - por 12 cm de comprimento, selado de um dos lados (Figura IV-2, página 32-B) introduzir 2 ml de ácido nítrico concentrado e 500 µg de carregador de mercúrio (0,2 ml da solução aquosa de nitrato mercurioso de 2,5 mg Hg/ml).

Introduzir a ampola no tubo de polietileno de modo que fique com a ponta mergulhada na solução. Fechar o outro lado do tubo com uma pinça de Hoffmann. Com uma pancada seca no tubo de polietileno na região onde se encontra a parte estrangulada da ampola, a qual deve ter sido previamente riscada com lima, fazer com que a ampola se separe em duas partes. Gases e amostra contidos na ampola dissolvem-se e misturam-se na solução.

Transferir a ampola e a solução para balão de 50 ml de capacidade, de fundo redondo, lavando o tubo de polietileno com um mililitro de ácido nítrico concentrado e duas vezes com porções de um mililitro de ácido nítrico diluído 1:1.

CAP. IV

Conectar o balão ao condensador a refluxo e aquecer durante cinco minutos. Adicionar, pela entrada lateral do condensador, 1,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e aquecer durante quarenta minutos.

Retirar a manta de aquecimento e imergir o balão em água com gelo por cinco minutos. Desconectar o balão do condensador.

Adicionar um mililitro da solução de uréia e agitar. Acrescentar 5 ml de hidróxido de amônio concentrado e resfriar a solução em banho de água gelada.

Transferir a solução para tubo de centrífuga de 50 ml de capacidade (Figura III-1, página 30-A), lavando balão e ampola com pequenas quantidades de água, para que o volume não ultrapasse 25 ml.

Adicionar 500 mg de brometo de amônio, agitar a solução para dissolver o sal e acrescentar 50 µl de mercúrio metálico.

Tampar o tubo e agitar em agitador mecânico durante trinta minutos. Após a agitação, centrifugar a solução.

Retirar o sobrenadante, lavar cinco vezes a gota de mercúrio com porções de 20 ml de água desionizada. Esta operação é possível com este tipo de tubo de centrífuga, o qual tem a boca mais estreita que o restante do tubo e permite que a gota de mercúrio permaneça na concavidade do tubo que existe junto a boca, enquanto o sobrenadante é derramado.

Transferir o mercúrio para balão volumétrico de 5 ou de 10 ml, adicionar 1,5 ml de ácido nítrico concentrado e depois de dissolvido o mercúrio, completar o volume com água.

Transferir alíquota de um mililitro da solução para tubo de contagem e levá-lo a um espectrômetro de raios gama a copiado a analisador multicanal, calibrado de modo a dar 400 KeV - por 200 canais, ou seja, 2 Kev/canal.

Fazer o cálculo da atividade da amostra pela área do pico correspondente ao mercúrio-197 comparando-a com a correspondente do padrão.

C.2 - Procedimento para o padrão

Lavar as ampolas irradiadas, antes de abrir, com solução de ácido nítrico diluído e com água desionizada.

Em tubo de polietileno de 3,5 cm de diâmetro - por 12 cm de comprimento, selado de um dos lados (Figura IV-2, página 32-B) introduzir 2 ml de ácido nítrico diluído 1:1 e 5 mg de mercúrio

Introduzir a ampola no tubo de polietileno de modo que fique com a ponta mergulhada na solução. Fechar o outro lado do tubo com uma pinça de Hoffmann (como foi feito anteriormente no caso da ampola com a amostra) e com uma pancada seca no tubo de polietileno na região onde se encontra a parte estrangulada da ampola, a qual deve ter sido previamente riscada, fazer com que a ampola se separe em duas partes, transferindo-se o conteúdo da ampola para a solução.

Adicionar 5 mg de carregador de mercúrio a balão volumétrico de 50 ml e transferir a solução do tubo de polietileno para este balão volumétrico, lavando a ampola e o tubo várias vezes com porções de 2 ml de ácido nítrico diluído 1:1. Completar o volume com água. Diluir um mililitro desta solução padrão para 10 ml com água.

Transferir uma alíquota de um mililitro da solução padrão diluída para um tubo de contagem e proceder exatamente da mesma forma como foi descrito no caso da amostra.

IV.2 - Resultados

O estudo do processamento analítico foi desenvolvido, conforme dito, por meio de traçador radioativo de mercúrio.

Procedimentos segundo a descrição feita na Parte I deste Capítulo, foram efetuados em amostras artificialmente preparadas, por adição de traçador radioativo à matéria de origem vegetal não ativada.

Conforme pode-se observar na Tabela IV-1, os resultados obtidos na recuperação do mercúrio-197 adicionado, variaram com as quantidades de uréia que foram adicionadas para eliminar os óxidos de nitrogênio. Entre 80 e 500 mg de uréia, os resultados foram satisfatórios, apresentando como média de nove determinações a recuperação de $96,9\% \pm 2,2$ com desvio padrão relativo igual a 2,3%.

TABELA IV-1

Varição da recuperação de Hg-197
em função da massa de uréia

| Uréia mg | Recuperação de Hg-197 % |
|-------------|----------------------------|
| 10 | 72,4 |
| 20 | 62,8 |
| 40 | 52,6 |
| 80 | 95,2 |
| 100 | 98,0 |
| 200 | 95,6 |
| 300 | 102,0 |
| 400 | 97,0 |
| 500 | 94,7 |
| 500 | 96,9 |
| 500 | 95,7 |
| 500 | 96,6 |
| 800 | 91,2 |
| 1200 | 91,6 |

Média dos nove resultados entre 80
e 500 mg de uréia: $96,9\% \pm 2,2$ (*)

(*) Desvio padrão.

Este valor médio acha-se em concordância -
com os resultados obtidos, quando se variou as quantidades de amí-
do, de $96,6\% \pm 1,3$ com desvio padrão relativo igual a 1,4%, e que
estão apresentados na Tabela IV-2.

TABELA IV-2

Variação da recuperação de Hg-197
em função da massa de amido

| Amido adicionado mg | Atividade (*) da amostra | | Recuperação do Hg-197 % |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| | Antes do Processamento ipm (**) | Depois do Processamento ipm | |
| 200 | 2747 | 2640 | 96,1 |
| 200 | 2830 | 2739 | 96,8 |
| 200 | 2830 | 2742 | 96,9 |
| 400 | 2778 | 2720 | 97,9 |
| 600 | 2778 | 2600 | 93,6 |
| 800 | 2778 | 2695 | 97,0 |
| 1000 | 2612 | 2536 | 97,1 |
| 1000 | 2612 | 2552 | 97,7 |

Média: $96,6 \pm 1,3$

(*) Área sob o pico na região de 68 a 77 KeV

(**) Impulsos por minuto.

Os valores da Tabela IV-2 foram obtidos com amostras artificialmente preparadas, pela adição de traçador radioativo a quantidades variadas de amido. A eliminação dos óxidos de nitrogênio, nestes processamentos, foi feita por aquecimento a 800°C, e em seguida, duzentos miligramas de cloreto estânico foram adicionados a fim de eliminar traços de óxidos de nitrogênio que pudessem ter permanecido na solução, antes de se proceder a fase de reação de troca isotópica.

A fase de troca isotópica foi testada isoladamente. A Tabela IV-3 apresenta os resultados obtidos segundo a téc

nica original de Kim e Silverman⁽¹⁹⁾, na qual a eliminação dos óxidos de nitrogênio é feita apenas por aquecimento a 80°C. A média obtida foi de $94,9\% \pm 0,8$. Os resultados obtidos quando, além de aquecimento, foi juntado o clorato estânico constam da Tabela IV-4.

A comparação das médias dos resultados encontrados nos dois tratamentos (Tabelas IV-3 e IV-4), foi feita sob a forma Lacroix⁽²⁴⁾. O valor de "t" experimental obtido foi de 1,08 e é menor do que o valor indicado na Tabela de Fischer para 13 graus de liberdade e ao nível de 0,05. Os resultados médios obtidos para os dois tratamentos não apresentam, portanto, diferença significativa e, com uma probabilidade de 95%, eles representam resultados idênticos.

Os resultados apresentados nas Tabelas IV-1, IV-2, IV-3 e IV-4 serão discutidos no Capítulo V.

TABELA IV-3

Recuperação de Hg-197 por troca isotópica, após eliminação de óxidos de nitrogênio por aquecimento a 80°C

| Atividade (*) da amostra | | |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Antes do Processamento ipm | Depois do Processamento ipm | Recuperação do Hg-197 % |
| 5039 | 4767 | 94,6 |
| 5039 | 4802 | 95,3 |
| 5039 | 4827 | 95,8 |
| 5039 | 4737 | 94,0 |

Média: $94,9 \pm 0,8$

(*) Área sob o pico na região de 68 a 77 KeV.

TABELA IV-4

Recuperação de Hg-197 por troca isotópica, após
eliminação de óxidos de nitrogênio por aquecimento
a 80°C e adição de cloreto estânico

| Atividade (*) da amostra | | |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Antes do Processamento ipm | Depois do Processamento ipm | Recuperação do Hg-197 % |
| 3846 | 3704 | 96,3 |
| 3846 | 3742 | 97,3 |
| 3846 | 3754 | 97,6 |
| 3705 | 3527 | 95,2 |
| 3705 | 3520 | 95,0 |
| 3705 | 3512 | 94,8 |
| 3705 | 3546 | 95,7 |
| 2747 | 2692 | 98,0 |
| 2747 | 2582 | 94,0 |
| 2830 | 2686 | 94,9 |
| 2830 | 2666 | 94,2 |

Média: $95,7 \pm 1,4$

(*) Área sob o pico na região de 68 a 77 KeV.

A Tabela IV-5 apresenta a recuperação do mercúrio-197 na fase de troca isotópica, quando em presença de outros íons. Isótopos radioativos de cobre, cromo, cobalto, arsênico e sódio, foram adicionados às soluções com traçador radioativo de mercúrio, nas proporções de massa indicadas na Tabela IV-5. Estas soluções foram submetidas ao procedimento descrito na Parte 1 deste Capítulo, fazendo-se a separação por troca isotópica com mercúrio metálico. Os resultados obtidos para a recuperação do mercúrio-197

foram da mesma ordem dos obtidos na ausência dos íons impurificados, com a média de $96,4\% \pm 1,6$. Os espectros de raios gama, com fundo de escala de 2 MeV, para 200 canais, mostraram que os isótopos radioativos de cobre, cromo, cobalto, arsênico e sódio que haviam sido adicionados, não se depositaram no mercúrio metálico, obtendo-se assim a separação radioquímica do mercúrio-197.

TABELA IV-5

Recuperação de Hg-197 por troca isotópica
na presença de outros elementos

| Íon que Impurifica | Relação Massa impureza: Massa mercúrio | Recuperação do Hg-197 % |
|--------------------|---|----------------------------|
| Cu ²⁺ | 16:1000 | 94,8 |
| Cu ²⁺ | 16:1000 | 97,0 |
| Cr ³⁺ | 200:1000 | 98,6 |
| Cr ³⁺ | 200:1000 | 93,8 |
| Co ³⁺ | 1000:1000 | 99,0 |
| Co ³⁺ | 1000:1000 | 97,2 |
| As ³⁺ | 2000:1000 | 96,3 |
| As ³⁺ | 2000:1000 | 95,6 |
| Na ⁺ | 200:1000 | 96,8 |
| Na ⁺ | 200:1000 | 92,6 |

Média: $96,4 \pm 1,6$

Num ensaio de caráter preliminar o processamento conforme foi descrito na Parte I deste Capítulo, foi aplicado a amostras de polpa de tomate. Foram feitas várias determinações de uma amostra de suco de tomate, a qual foi homogeneizada em liquidificador e não foi secada. Os resultados da Tabela IV-6, de 22 ± 14

partes por bilhão (ppb) com desvio padrão relativo igual a 63%, apresentaram variações muito grandes, cujos significados serão discutidos no Capítulo V.

TABELA IV-6

Determinações de uma amostra
de suco de tomate

| Número da determinação | Mercurio ppb (*) |
|------------------------|------------------|
| 1 | 29 |
| 2 | 22 |
| 3 | 16 |
| 4 | 11 |
| 5 | 10 |
| 6 | 7 |
| 7 | 54 |
| 8 | 38 |
| 9 | 16 |
| 10 | 20 |

Média: 22 ± 14

(*) ppb: partes por bilhão

Com a mesma amostra de suco de tomate foi preparada artificialmente uma amostra de maior teor de mercúrio, por adição de solução de nitrato mercurioso inativo. Foi obtido assim um suco de tomate contendo 98 nanogramas de mercúrio adicionado, por grama.

A Tabela IV-7 apresenta os resultados obtidos em cinco determinações desta amostra, sendo a média de 116 ± 9 ppb, com desvio padrão relativo igual a 8%.

TABELA IV-7

Determinações de uma amostra de suco de tomate que foi adicionada de mercúrio

| Número da determinação | Mercúrio ppb |
|------------------------|--------------|
| 1 | 106 |
| 2 | 105 |
| 3 | 122 |
| 4 | 122 |
| 5 | 123 |

Média: 116 ± 9

Se subtrairmos da média obtida, o teor de 98 ppb, que foi adicionado, temos o valor de 18 ppb como sendo o correspondente ao teor existente no suco de tomate.

A Tabela IV-8 apresenta resultados obtidos com amostras de tomate que foram secadas a cerca de 47°C. Sendo conhecida a relação entre a amostra seca e a natural, a qual foi determinada conforme descrito no Capítulo IV.1.2.A, o teor de mercúrio foi calculado para a amostra natural. De cada amostra foram feitas várias determinações e a reprodutibilidade dos resultados foi satisfatória em praticamente todas as amostras.

O significado dos dados das Tabelas IV-6 a IV-8 serão discutidos no Capítulo V.

TABELA IV-8
Determinações de amostras
de tomate secadas a 47°C

| Número da Amostra | Mercúrio ppb | |
|-------------------|--------------|--------------------|
| | Amostra Sêca | Amostra ao Natural |
| 1 | 138 | 8,1 |
| | 127 | 7,5 |
| | 146 | 8,6 |
| | 128 | 7,6 |
| Média | 135 ± 9 | 8 ± 0,5 |
| 2 | 419 | 24,7 |
| | 475 | 28,0 |
| | 460 | 27,1 |
| | 381 | 22,5 |
| Média | 434 ± 42 | 25,6 ± 2,4 |
| 3 | 84 | 4,8 |
| | 77 | 4,4 |
| 4 | 100 | 5,2 |
| | 64 | 3,4 |
| 5 | 193 | 12,4 |
| | 208 | 13,4 |
| | 143 | 9,3 |
| 6 | 260 | 15,5 |
| | 232 | 13,4 |
| | 224 | 13,4 |

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O método apresentado neste trabalho mostrou-se eficiente para a determinação de traços de mercúrio em amostras sêcas de polpa de tomate.

Os resultados que constam da Tabela IV-8 para amostras ao natural, são calculados a partir dos obtidos com as amostras sêcas pois conforme visto na Parte 1.2 do Capítulo IV é possível conhecer-se a relação de massas da amostra sêca e amostra ao natural. Estes valores acham-se abaixo do nível máximo permitido pela WHO-FAO⁽³⁾ que é de 50 ppb. Para as amostras 1 e 2 com quatro determinações cada, os desvios padrões relativos foram abaixo de 10%.

A Tabela IV-7 apresenta resultados obtidos com o suco de tomate, o qual não foi concentrado por secagem, e que foi adicionado de solução de nitrato de mercúrio inativo, ficando com 98 ppb de mercúrio adicionado. Observa-se que as cinco determinações feitas apresentam concordância e que, subtraindo-se o teor de mercúrio adicionado do teor encontrado, obtém-se para o suco de tumate propriamente dito um teor de 18 ppb. Este valor é da mesma ordem do valor médio de dez determinações feitas com o mesmo suco de tomate sem adição de mercúrio, da Tabela IV-6.

Os resultados da Tabela IV-6 apresentam diferenças grandes entre as dez determinações, o que não acontece com os da Tabela IV-7. É muito provável que tal discrepância de resultados se deva a uma falta de homogeneidade relativamente à distribuição do mercúrio na suspensão aquosa que constitui o suco. Quando se adiciona, a mais, cerca de 100 ppb esta quantidade adicionada fica homogeneamente distribuída na suspensão e desaparece o efeito causado pela falta de homogeneidade de apenas cerca de 18 ppb originalmente presentes no suco. Sendo de 94% o teor de água no suco de tomate, devido à desproporção entre a parte sólida e aquosa da amostra, há dificuldade na tomada de amostras idênticas para as diversas determinações, se a homogeneidade não for perfeita. É portanto possível a obtenção de resultados como os da Tabela IV-6, com desvio padrão relativo correspondente a 63%. Sendo estes valores da ordem de partes por bilhão embora com um desvio padrão tão grande, é possível aceitar um valor médio de um número grande de repetições.

Tendo sido verificado que, para fazer a análise diretamente da suspensão aquosa do tomate, havia necessidade de número grande de repetições, tornou-se necessária a concentração da amostra, por evaporação a baixa temperatura, conforme foi descrita no Capítulo IV, e com estas amostras foram obtidos os resultados da Tabela IV-8, os quais encontram-se dentro do limite de tolerância mencionado⁽³⁾ e que é de 50 ppb.

O estudo do procedimento adequado à separação radioquímica do mercúrio, foi feito por recuperação de traçador de mercúrio radioativo quando submetido a vários tratamentos. Os resultados apresentados nas Tabelas IV-3 e IV-4 representam a fase da reação de troca isotópica. Nas determinações da Tabela IV-3 a eliminação de óxidos de nitrogênio foi feita por aquecimento a 80°C. A diferença entre os tratamentos das determinações das Tabelas IV-3 e IV-4, consiste na adição de 200 mg de cloreto estânico, após a fase de eliminação de óxidos de nitrogênio por aquecimento a 80°C. Os valores médios de ambos os tratamentos são idênticos, como foi ve-

rificado pelo teste "c", mas a adição de cloreto estânico mostrou-se importante para garantir a eliminação de traços de óxidos de nitrogênio que com frequência permaneciam na solução, e eram prejudiciais à reação de troca isotópica.

A técnica de adição de cloreto estânico foi adotada nos procedimentos completos: cujos resultados estão apresentados na Tabela IV-2. Para quantidades de amido até um grama, as porcentagens de recuperação foram ótimas, para 2 g a recuperação foi baixa e acima desta quantidade os reagentes foram insuficientes.

A quantidade de 200 mg de cloreto estânico que era adicionada foi insuficiente em alguns casos e maior quantidade do sal foi então acrescentada. Embora o mercúrio metálico não tenha sofrido oxidação aparente, os resultados de recuperação de traçador foram baixos.

A Tabela IV-1 apresenta resultados obtidos com procedimentos completos, onde a operação de aquecimento a 80°C com a adição de cloreto estânico, foi substituída pela adição de uma solução de uréia. Esta modificação representa simplificação no manuseio da amostra e redução de um terço do tempo que era necessário para o procedimento anterior, conduzindo ao resultado médio de recuperação de 96,9%.

A adição de uréia deve ser limitada, como é possível observar na Tabela IV-1, mas o intervalo no qual os resultados se reproduzem é bastante amplo. Foi adotada a quantidade de 500 mg como sendo a conveniente para eliminar os óxidos de nitrogênio da solução.

A técnica de adição de uréia é pois superior à de adição de cloreto estânico, bem como à que decorre do aquecimento a 80°C. Conforme foi dito, a fase correspondente ao aquecimento a 80°C, para eliminação dos óxidos de nitrogênio, demora cerca de

uma hora ao passo que a adição de uréia leva apenas alguns segundos.

Segundo Okashita⁽²²⁾ poucos são os cations que se depositam sobre o mercúrio metálico na reação de troca isotópica. A Tabela IV-5 mostra resultados de separações feitas em soluções com traçador de mercúrio, às quais foram adicionadas isótopos radioativos de cobre, cromo, cobalto, arsênico e sódio. As recuperações do mercúrio-197 foram satisfatórias e seus espectros de raios gama indicaram a ausência das impurezas que haviam sido adicionadas. Pode-se concluir, portanto, que na presença destes elementos o mercúrio pode ser quantitativamente separado por meio do procedimento que foi descrito no Capítulo IV.

Kim e Silverman⁽¹⁹⁾ faziam a reação de troca isotópica em atmosfera ambiente e em meio cujo pH era ao redor de 1,5. No presente trabalho a reação tem sido processada no intervalo de pH entre 0,5 e 1. Para aumentar o pH da solução, seria necessário adicionar maior quantidade de hidróxido de amônio, o que contribuiria para aumentar o volume da solução na qual teria lugar a reação de troca isotópica. Segundo Brune e Jirlov⁽²⁰⁾ o aumento de volume exigiria aumento de tempo de agitação. É conveniente lembrar que Monnier e Loepfe⁽²¹⁾, e Okashita⁽²²⁾, faziam a reação em poucos minutos, porém as amostras eram de volume menor que 5 ml e a reação era processada em atmosfera de nitrogênio.

No presente trabalho a reação de troca isotópica é feita em solução com volume cinco vezes maior, isto é, cerca de 25 ml sendo a atmosfera usada a ambiente. A solução na qual é processada a reação contém ácidos sulfúrico, nítrico e vários outros reagentes, sendo este portanto um meio mais complexo que os meios nos quais Monnier, Loepfe e Okashita processavam esta reação. Nestas condições, a recuperação do traçador adicionado, para o processo completo, isto é, digestão e reação de troca isotópica, foi de 96,9%, enquanto que a obtida por Kim e Silverman⁽¹⁹⁾ era de 90%.

A influência do brometo de amônio como acelerador da reação de troca isotópica foi comprovada, obtendo-se na ausência do reagente, recuperações de apenas 4 a 22%, em quatro determinações.

As ampolas de quartzo nas quais são irradiadas as amostras e os padrões podem adsorver o mercúrio. A Tabela V-1 apresenta três grupos de ampolas idênticas contendo soluções de mercúrio, irradiadas sob as mesmas condições de fluxo de neutrons, variando a massa de mercúrio. O volume das soluções era sempre o mesmo e igual a 0,2 ml. Pode-se observar que houve diferenças grandes nas atividades específicas obtidas nos pares de ampolas onde foram irradiadas massas iguais e que nas ampolas com massas menores foram obtidas atividades mais baixas. Em razão desta adsorção do mercúrio pelo quartzo, adotou-se a técnica de irradiar massas bem maiores de material e fazer diluições para a contagem. A Tabela V-2 apresenta as atividades que foram obtidas na irradiação de dez pares de ampolas, com soluções aquosas de nitrato de mercúrio contendo 50 μg de mercúrio em cada ampola, e volumes de solução iguais a 0,2 ml. Estes pares não foram irradiados nas mesmas condições, sendo comparáveis apenas os componentes de cada par. Pode-se observar que dentre os dez pares, os que apresentam maior diferença entre seus componentes, são os de números cinco e seis, com 9 e 6%, respectivamente. Todos encontram-se abaixo de 10%, sendo que oito pares mostram diferenças abaixo de 5%. Por estes resultados verifica-se que há necessidade de irradiar, como padrão, soluções de mercúrio com concentrações da ordem de 50 $\mu\text{g}/0,2$ ml, isto é, 250 $\mu\text{g}/\text{ml}$

TABELA V-1

Adsorção do mercúrio (íon) nas paredes das ampolas
de quartzo em função da concentração das soluções

| Número do par | Concentração de mercúrio $\mu\text{g}/0,2 \text{ ml}$ | Atividade $\text{ipm}/\mu\text{g}$ | Diferença % |
|---------------|---|------------------------------------|-------------|
| 1 | 0,1 | 186 620 | 25,3 |
| | 0,1 | 139 350 | |
| 2 | 1,0 | 160 610 | 15,3 |
| | 1,0 | 189 550 | |
| 3 | 10,0 | 201 810 | 2,1 |
| | 10,0 | 206 080 | |

TABELA V-2

Variação da atividade específica entre os componentes
de cada par de soluções aquosas, contendo massa
igual de mercúrio, em ampolas de quartzo

| Número do par | Concentração de mercúrio ug/0,2 ml | Atividade ipm/ug | Diferença % |
|---------------|------------------------------------|------------------|-------------|
| 1 | 50 | 153 792 | 0,4 |
| | 50 | 154 447 | |
| 2 | 50 | 254 676 | 4,5 |
| | 50 | 243 030 | |
| 3 | 50 | 218 117 | 2,0 |
| | 50 | 222 563 | |
| 4 | 50 | 230 228 | 4,0 |
| | 50 | 220 612 | |
| 5 | 50 | 218 277 | 9,0 |
| | 50 | 240 277 | |
| 6 | 50 | 211 346 | 6,0 |
| | 50 | 199 050 | |
| 7 | 50 | 284 131 | 0,4 |
| | 50 | 282 945 | |
| 8 | 50 | 299 316 | 3,3 |
| | 50 | 309 471 | |
| 9 | 50 | 257 422 | 0,4 |
| | 50 | 258 553 | |
| 10 | 50 | 205 259 | 1,8 |
| | 50 | 245 845 | |

O procedimento analítico descrito no Capítulo IV pode ser aplicado a outras amostras de origem vegetal, como sementes, folhas, batata e outros frutos. Determinações que foram feitas em sementes que haviam sido tratadas com neantina solúvel (clorato de metoxietil mercúrio-2,4%) deram o teor aproximado de 0,2 ug de Hg por semente, enquanto que a semente não tratada apresentou conteúdo de 0,0005 ug Hg por semente.

Foram feitas determinações em frutos dos tomates que foram plantados com sementes que haviam sido tratadas com neantina solúvel e outros com as sementes que não sofreram o tratamento. Os resultados obtidos foram de 11,3 ppb para os frutos provenientes de pés de sementes tratadas e de 13,6 ppb para os de sementes não tratadas. Estes valores são praticamente iguais, mostrando não ter havido influência da quantidade de mercúrio contido nas sementes, em consequência do tratamento com o composto organomercurial, que deram origem às respectivas plantas, o que mostra ser legítimo o tratamento da semente como aliás é recomendado (o tratamento direto do fruto e de outras partes do vegetal formado a carretará, obviamente, quantidades sempre maiores de mercúrio, podendo mesmo ultrapassar os máximos permitíveis).

O equipamento de laboratório que foi utilizado para o procedimento da separação radioquímica, conforme foi descrito na Parte 1 do Capítulo IV deste trabalho, constitui-se de material e reagentes de uso comum em laboratório de química analítica. O processamento de uma amostra, já irradiada, pode ser efetuado, até a obtenção da solução de mercúrio ativo no tubo de contagem, no espaço de duas horas.

Comparando-se os resultados obtidos nas Tabelas IV-2, IV-3 e IV-4, onde a eliminação de óxidos de nitrogênio foi feita por aquecimento a 80°C, com os valores encontrados na Tabela IV-1, onde a mesma eliminação foi obtida pela adição de uma solução de uréia, vê-se que os resultados são todos concordantes, po

diativa, além da vantagem de permitir a obtenção de rendimento - mais alto, ainda possibilita o uso de reagentes que contenham, como impureza, o mesmo elemento a ser determinado, sem qualquer acréscimo no resultado da análise.

Em outros métodos de análise de traços de elementos o controle das perdas ou da contaminação por meio de reagentes, é razoavelmente mais difícil do que no método de análise por ativação, e muitas vezes impossível.

Convém lembrar ainda que, para determinação de elementos ao nível de partes por bilhão, grande parte dos procedimentos comuns de química analítica não são possíveis, o que não acontece se a amostra estiver previamente ativada e fôr adicionada de carregador.

A análise espectrográfica, a qual é usada para determinação de vários elementos, de maneira rápida e com quantidade reduzida de amostra, não serve para a determinação de mercúrio porque o tratamento ao qual a amostra deve ser submetida antes de ser levada ao espectrógrafo, exige a incineração a 450°C, temperatura na qual o mercúrio volatiliza.

É interessante observar que G.B.Cook, da Agência Internacional de Energia Atômica, em recente reunião de caráter internacional⁽²⁾ lembra que, no caso da análise de mercúrio em níveis de traços, como ocorre em produtos alimentícios, o método - realmente apropriado é o da análise por ativação. A possibilidade de contornarem-se os problemas de contaminação da amostra com o mesmo elemento que está sendo analisado, a altíssima sensibilidade e a existência de reatores de pesquisa próximos a quase todos os centros de pesquisa do mundo, tornam o método perfeitamente acessível e altamente recomendável, mesmo para os trabalhos de caráter rotineiro.

REFERÊNCIAS

- 1) - Stolman, A. and C.P.Stewart, The absorption, distribution and excretion of poisons and their metabolites - Progress in Chemical Toxicology, Vol. 2, Academic Press, New York and London, 1965.
- 2) - Cook, G.B., Radiochemical research - Study Group Meeting on Isotope Production - IAEA, São Paulo, Brazil, October, 6-11, 1969.
- 3) - Christell, R., L.G.Erwall, K.Ljunggren, B.Sjöstrand and T. Westermark, Method of activation analysis for mercury in the biosphere and in foods-Radioisotopes in the Detection of Pesticide Residues - IAEA, Vienna, 1966.
- 4) - U.S.Federal Food, Drug and Cosmetic Act - Chem. Abstr. 70, 46231, 66858, 66861, 66863, 86541 (1968) (Limites de tolerância para vários parasiticidas).
- 5) - Stolman, A., Chemical tests for metallic poisons -Toxicology, Mechanisms and Analytical Methods, Vol. II, Academic Press - New York and London, 1961.
- 6) - Gorsuch, T.T., Radiochemical investigations on the recovery-for analysis of trace elements in organic and biological materials - Analyst, Lond. 84, 135 (1959).
- 7) - Analytical Methods Committee - The determination of small amounts of mercury in organic matter - Analyst, Lond.90, 515 (1965).

REF.

- 8) - Westermark, T., B.Sjöstrand - Activation analysis of mercury
Int. J.appl. Radiat.Isotopes 9, 1-15 (1960).
- 9) - Sjöstrand, B., Simultaneous determination of mercury and
arsenic in biological and organic materials by activation -
analysis - Anal.Chem. 36, 814 (1964).
- 10) - Pigatti, P., A.Pigatti, O.Gianotti, Método de combustão em -
sistema aberto para determinação de resíduos de mercúrio em
tomate. XVI Congresso Brasileiro de Química promovido pela As
sociação Brasileira de Química, Campinas, Estado de São Pau-
lo, Brasil, 5-11 de Novembro de 1967.
- 11) - Kosta, L. and A.R.Byrne, Activation analysis for mercury in
biological samples at nanogram level, Talanta 16, 1297 (1969).
- 12) - Samsahl, K., Radiochemical method for determination of As, Br,
Hg, Sb, and Se in neutron irradiated biological material ,
Anal. Chem. 39, 1480 (1967).
- 13) - Briscoe, G.B., B.G.Cooksey, J.Ruzicka, M.Williams, Continuous
substoichiometric determination of traces of mercury by
radioactive isotope dilution analysis, Talanta 14, 1457(1967).
- 14) - Ruzicka, J., C.G.Lamm, A new concept of automated radiochem-
ical analysis based on substoichiometric separation, Talanta-
15, 689, (1968).
- 15) - Ruzicka, J., C.G.Lamm, Automated determination of traces of
mercury in biological materials by substoichiometric radio -
isotope dilution, Talanta 16, 157 (1969).

REF.

- 16) - Brune, D., Low temperature irradiation applied to neutron activation analysis of mercury in human whole blood, AE-213, (Sweden) (1966).
- 17) - Das, H.A., J.G.Raaphorst, D.van Hoede, J.Zonderhuis, The determination of mercury in potato flour, Int. J.appl.Radiat. Isotopes 17, 252 (1966).
- 18) - Nadkarni, R.A., D.E.Flieder, W.D.Ehmann, Instrumental neutron activation analysis of biological materials, Radiochim.Acta, 11 (2), 97 (1969).
- 19) - Kim, C.K., J. Silverman, Determination of mercury in wheat and tobacco leaf by neutron activation analysis using mercury-197 and a simple exchange separation, Anal.Chem. 37, 1616 (1965).
- 20) - Brune, D., K.Jirlow, Determination of mercury in aqueous samples by means of neutron activation analysis with an account of flux disturbances, Radiochim. Acta 8, 161 (1967), AE-290 (1967).
- 21) - Monnier, D. et E.Loepfe, Activation d'isotopes a courte periode. Separation très rapide par échange sur le mercure, Anal. Chim.Acta 37, 339 (1967).
- 22) - Okashita, H., Rapid separation of radionuclides by spontaneous electrodeposition on metallic mercury, Radiochim.Acta 7, 81 a 89 (1967).
- 23) - Lima, F.W., Análise por ativação e suas possibilidades nas ciências biológicas, trabalho apresentado no Forum Científico da Academia de Medicina de São Paulo, março de 1969. Publicação IEA - Informações nº 11.

- 24) - Lacroix, Y., Analyse Chimique - Interpretation des resultats par le calcul statistique - Masson et Cie., Editeurs, Paris, 1962.

- 25) - Tognoli Atalla, L., Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica à determinação dos elementos de terras raras em óxido de ítrio. Tese de Mestrado. Escola Politécnica, USP. 1970.